

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-179141

(43)Date of publication of application : 20.07.1993

(51)Int.Cl.

C08L 79/08

C08G 73/00

C08L 35/00

(21)Application number : 04-000810

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.01.1992

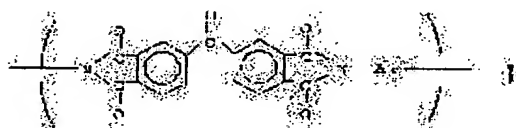
(72)Inventor : MATSUURA SHUICHI  
IWASAKI YOSHIHIDE  
IKEDA KAORU  
MIYADERA YASUO

## (54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prepare the title compsn. which is moldable at a low temp. and excellent in adhesive properties and gives a cured article excellent in the resistance to heat and solvent by compounding a polyimide having specific structural units with a polymaleimide.

**CONSTITUTION:** A polyimide having structural units of formula I [wherein Ar is a group of formula II (wherein Z1, Z2, and Z3 are each SO<sub>2</sub>, O, or CO) or a group of formula III [wherein R1, R2, R3, and R4 are each H, 1-4C alkyl, or alkoxy; and X is CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, O, SO<sub>2</sub>, CO, or NHCO]] in a molar ratio of the group of formula II that of formula III of (10/90)-(90/10) is compounded with a polymaleimide of formula IV (wherein m is an integer of 2 or higher; and R is an m-valent 2C or higher group) to give the title compsn., which, because of the polyimide compounded, is moldable at a low temp. and excellent in adhesive properties and gives a cured article excellent in the resistance to heat and solvent.



**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

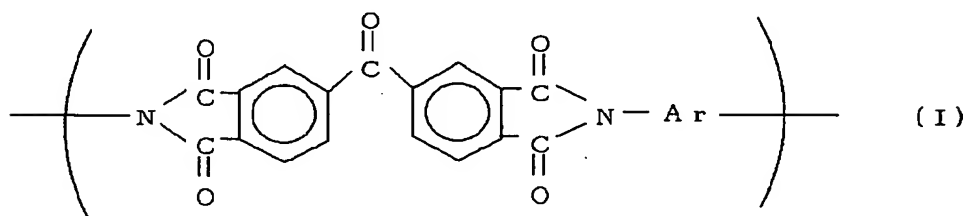
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1]\*\* 1 [General formula (I)]

[Formula 1]



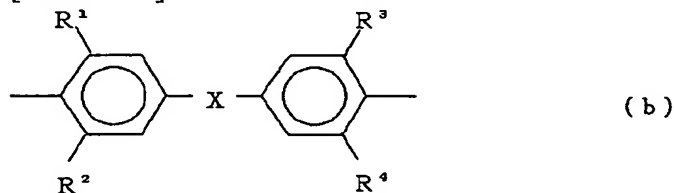
[ -- however, general formula (I) -- inside and Ar -- \*\* 2 (general formula (a))

[Formula 2]



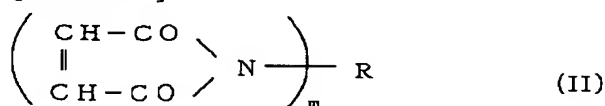
(however, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, and Z<sup>3</sup> show SO<sub>2</sub>, O, or CO independently among a general formula (a), respectively -- -- the basis or \*\* 3 (general formula (b)) expressed

[Formula 3]



(However, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> among a general formula (b)) The alkyl group or alkoxy group of hydrogen or the carbon numbers 1-4 is shown independently, respectively, At least two or more pieces are an alkyl group or an alkoxy group among these, X CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, O, SO<sub>2</sub>, CO and NHCO -- being shown -- the polyimide (A) in which the constitutional unit expressed with] which shows the basis expressed is included, and the former/latter contains the basis of a general formula (a), and a general formula (b) at a rate of 10 / 90 - 90/10 by a mole ratio, and \*\* 4 [General formula (II)]

[Formula 4]



The thermosetting resin composition containing the polymaleimide (B) expressed with [however, general formula (II) Naka and m are two or more integers, and R is a basis of with a carbon numbers of two or more m value].

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention shows the characteristic excellent in low-temperature shaping, and relates to adhesives, the charge of a laminated material, a molding material, etc. at a useful thermosetting resin composition.

[0002]

[Description of the Prior Art] The hardened material of the resin composition which adds polymaleimide to polyamide acid or polyimide is tough, and it is used for various uses from having heat resistance. For example, it is used for manufacture of a printed circuit board and prepreg as adhesives and a varnish. Prepreg is further used for production of a printed circuit board etc.

[0003] For example, 4,4'-diaminodiphenyl ether, the polyamide acid obtained from pyromellitic dianhydride, and the thermosetting resin composition containing a bismaleimide compound are indicated by USP4,362,826. It is illustrated that carry out stoving of it to substrates, such as copper foil, and it is used as them with a hardening film (film supported by the substrate) after this constituent carries out flow casting spreading.

[0004] However, since polyamide acid is used for the resin composition which adds bismaleimide to the above polyamide acid, it needs to make polyamide acid it not only to make polymaleimide react at the time of hardening, but imide-ize. For this reason, it is necessary to heat in temperature of not less than 300 \*\* at the time of hardening, and cannot apply to heat to a weak substrate. Generating of a void cannot be disregarded though it decreases by existence of polymaleimide, since it is generated by condensed water with imide-izing of polyamide acid. In order to paste up metallic foils, such as the Kapton film (polyimide film) and copper foil, especially when making the above-mentioned constituent intervene among these and making it harden, generating of such a void causes a remarkable fall of adhesive strength. It is known well among persons skilled in the art that the polyimide produced by making USP4,362,826 imide-ize the above-mentioned amic acid of an indication is insoluble to an organic solvent and non-\*\*. Polyimide meltable to an organic solvent is not concretely illustrated by USP4,362,826.

[0005] The constituent which adds polymaleimide to the low-molecular-weight polyimide which has an amino group in the both ends produced as a constituent containing polyimide and polymaleimide by for example making tetracarboxylic dianhydride and superfluous diamine

react to USP3,842,143 is indicated. However, when such low-molecular-weight polyimide is used, there is no flexibility in the film obtained from the above-mentioned constituent, and it cannot be considered as a free-standing film. There is no place which illustrates the constituent which is rich in flexibility, and polyimide for it in it, so that a free-standing film is obtained by USP3,842,143.

[0006]To JP,62-30112,A. The constituent containing the polyimide obtained using 2,4-diaminotoluene 3,3' and 4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, a bis(4-(3-aminophenoxy) phenyl)sulfone, and if needed and polymaleimide has good film formation nature, It is indicated that the adhesive property excellent in this film is shown. It is indicated that this polyimide dissolves in the partially aromatic solvent of toluene and m-cresol and N.N-dimethylformamide (DMF). However, polyimide of the indication to JP,62-30112,A does not dissolve in the partially aromatic solvent of toluene and DMF. Although the above-mentioned constituent can be fused and the adhesive property of 250 \*\* - 275 \*\* which could fabricate at low temperature comparatively and was excellent is shown, the characteristic falls in the molding temperature in 230 \*\* or less.

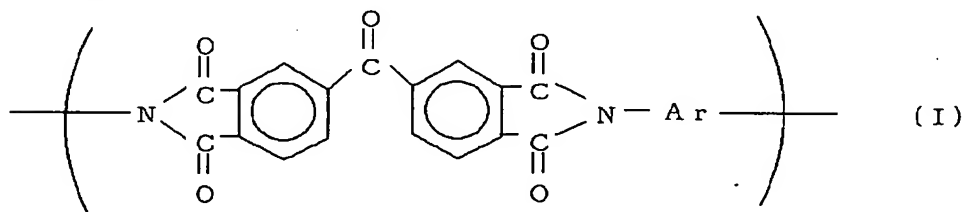
[0007]As mentioned above, in the constituent containing polyimide and polymaleimide, polyimide for the thing which showed the characteristic excellent in molding temperature low enough and in which film formation nature was excellent, and such a constituent is not conventionally known so that clearly.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the resin composition containing polyimide and polymaleimide, this invention provides what shows the characteristic which was excellent even if curing temperature was low by selecting and using especially polyimide new as polyimide.

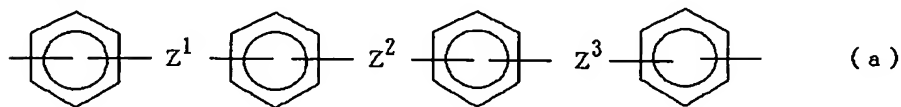
[0009]The thermosetting resin composition in this invention is \*\* 5. [General formula (I)]

[Formula 5]



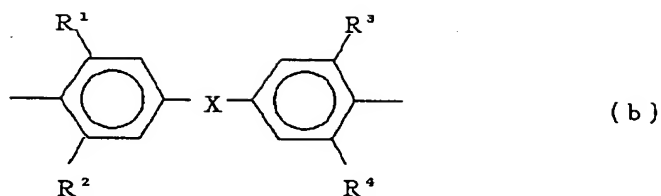
[ -- however, general formula (I) -- inside and Ar -- \*\* 6 (general formula (a))

[Formula 6]



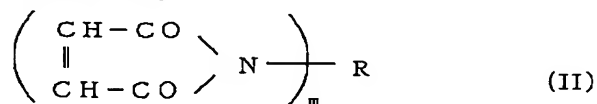
(however, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, and Z<sup>3</sup> show SO<sub>2</sub>, O, or CO independently among a general formula (a), respectively --) -- the basis or \*\* 7 (general formula (b)) expressed

[Formula 7]



(However,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , and  $R^4$  among a general formula (b)) The alkyl group or alkoxy group of hydrogen or the carbon numbers 1-4 is shown independently, respectively, At least two or more pieces are an alkyl group or an alkoxy group among these, X  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , O,  $\text{SO}_2$ , CO and  $\text{NHCO}$  -- being shown -- the polyimide (A) which has a constitutional unit expressed with] which shows the basis expressed and in which the former/latter contains the basis and general formula (b) of a formula (a) at a rate of 10 / 90 - 90/10 by a mole ratio, and \*\* 8 [General formula (II)]

[Formula 8]

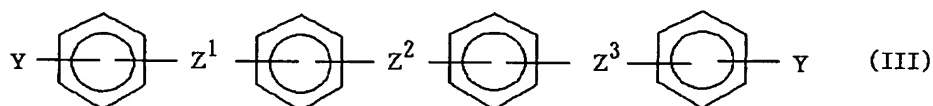


The polymaleimide (B) expressed with [general formula (II) Naka and m are two or more integers, and R is a basis of with a carbon numbers of two or more m value] is contained.

[0010]Said polyimide (A) is 3,3' and 4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride and \*\* 9.

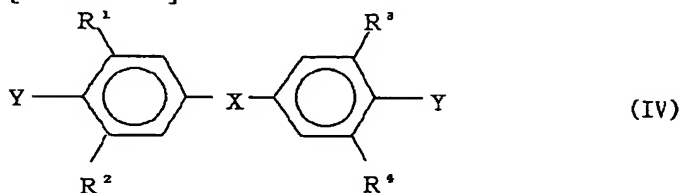
[General formula (III)]

[Formula 9]



The compound and \*\* 10 which are expressed with [however, general formula (III) Naka,  $Z^1$ ,  $Z^2$ , and  $Z^3$  are the same as said general formula (a), and Y shows an amino group or an isocyanate group] [General formula (IV)]

[Formula 10]



The compound expressed with [however, general formula (IV) Naka,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , and X are the same as said general formula (b), and Y shows an amino group or an isocyanate group] can be made to be able to react, and it can manufacture.

[0011]In the aforementioned reaction, acid dianhydride other than 3,3' and 4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride may be used together as acid dianhydride in the range which does not spoil the purpose of this invention. As such acid dianhydride, pyromellitic dianhydride, 3,3', and 4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 2,2' and 3,3'-biphenyl tetracarboxylic

dianhydride, 3,3', and 4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, 3,3', and 4,4'-diphenyloxy tetracarboxylic dianhydride, 4, 4' - [2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl) ethylidene] A screw (1,2-benzene dicarboxylic anhydride), ethylene screw trimellitate dianhydride, Catechol screw trimellitate dianhydride, resorcinol screw trimellitate dianhydride, Dihydroxybenzene screw trimellitate dianhydride, bisphenol A screw trimellitate dianhydride, There are tetrachlorobisphenol A screw trimellitate dianhydride, tetrabromobisphenol A screw trimellitate dianhydride, biphenyl screw trimellitate dianhydride, etc. As for these, it is preferred to use it at less than 50 mol % to the acid dianhydride whole quantity, and it is preferred to use it at less than 30 mol % especially.

[0012]As that whose Y is an amino group among the compounds expressed with the above mentioned general formula (III), it is a screw. [4-(3-aminophenoxy) phenyl] A sulfone, a screw [4-(4-aminophenoxy) phenyl] A sulfone, a screw [4-(3-aminophenoxy) phenyl] Ketone, a screw [4-(4-aminophenoxy) phenyl] Ketone, a screw [4-(3-aminophenoxy) phenyl] Ether, a screw [4-(4-aminophenoxy) phenyl] Ether, a screw [4-(3-aminobenzoyl) phenyl] A sulfone, a screw [4-(4-aminobenzoyl) phenyl] A sulfone, a screw [4-(3-aminobenzoyl) phenyl] Ketone, a screw [4-(4-aminobenzoyl) phenyl] Ketone, a screw [4-(3-aminobenzoyl) phenyl] Ether, a screw [4-(4-aminobenzoyl) phenyl] Ether, a screw [4-(3-anilino SUHONIRU) phenyl] Ether, a screw [4-(4-anilino SUHONIRU) phenyl] Ether, a screw [3-(3-aminophenoxy) phenyl] A sulfone, a screw [3-(3-aminophenoxy) phenyl] Ketone, a screw [3-(3-aminophenoxy) phenyl] Ether, a screw [3-(3-aminobenzoyl) phenyl] A sulfone, a screw [3-(3-aminobenzoyl) phenyl] Ketone, a screw [3-(3-aminobenzoyl) phenyl] Ether, a screw [3-(3-anilino SUHONIRU) phenyl] There are ether etc.

[0013]In the diamine which Y illustrated above as what is an isocyanate group among the compounds which are the above mentioned general formula (III) and are expressed, what read "amino" with the "isocyanate" and changed it can be illustrated.

[0014]Y among the compounds expressed with the above mentioned general formula (IV) as what is an amino group, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetramethyl diphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraethyl diphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra n-propyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraisopropyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetrabutyl diphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl-5,5'-diethyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl-5,5'-diisopropyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-diethyl-5,5'-diisopropyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,5-dimethyl-3',5'-diethyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,5-dimethyl-3',5'-diisopropyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,5-diethyl-3',5'-diisopropyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,5-diethyl-3',5'-dibutyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,5-diisopropyl-3',5'-dibutyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-diisopropyl-5,5'-dibutyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl-5,5'-dibutyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-diethyl-5,5'-dibutyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-diethyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-II n-propyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-diisopropyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-dibutyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5-trimethyl diphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5-triethyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5-Tori n-propyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5-triisopropyl diphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5-tributyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3-methyl-3'-ethyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3-methyl-3'-isopropyldiphenylmethane,

4,4'-diamino-3-ethyl-3'-isopropyl diphenylmethane,  
 4,4'-diamino-3-ethyl-3'-butyl diphenylmethane,  
 4,4'-diamino-3-isopropyl-3'-butyl diphenylmethane, 4,4'-diamino-2,2'-bis(3,3',5,5'-tetramethyl  
 diphenyl)isopropane, 4,4'-diamino-2,2'-bis(3,3',5,5'-tetraethyl diphenyl)isopropane,  
 4,4'-diamino-2,2'-bis(3,3',5,5'-tetra n-propyl diphenyl)isopropane,  
 4,4'-diamino-2,2'-bis(3,3',5,5'-tetraisopropyl diphenyl)isopropane,  
 4,4'-diamino-2,2'-bis(3,3',5,5'-tetrabutyl diphenyl)isopropane,  
 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetramethyl diphenyl ether, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraethyl diphenyl ether,  
 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra n-propyl diphenyl ether, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraisopropyl diphenyl  
 ether, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetrabutyl diphenyl ether, The 4,4'-diamino- 3, 3, and 5,  
 5'-tetramethyl diphenylsulfone, The 4,4'-diamino- 3, 3, and 5, 5'-tetraethyl diphenylsulfone,  
 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra n-propyl diphenylsulfone, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraisopropyl  
 diphenylsulfone, The 4,4'-diamino- 3, 3, and 5, 5'-tetrabutyl diphenylsulfone,  
 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetramethyl diphenyl ketone, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraethyl diphenyl  
 ketone, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra n-propyl diphenyl ketone,  
 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraisopropyl diphenyl ketone, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetrabutyl diphenyl  
 ketone, a 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetramethyl benzanilide, A 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraethyl  
 benzanilide, There are a 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra n-propyl benzanilide, a  
 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraisopropyl benzanilide, a 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetrabutyl benzanilide,  
 etc.

[0015] In the diamine which Y illustrated above as what is an isocyanate group among the  
 compounds which are the above mentioned general formula (IV) and are expressed, what read  
 "amino" with the "isocyanate" and changed it can be illustrated.

[0016] In this invention, diamine or diisocyanate other than the compound expressed with the  
 compound or general formula (IV) expressed with general formula (III) as a partner of the  
 reaction of acid dianhydride may be used in the range which does not spoil the purpose of this  
 invention. As for such diamine or diisocyanate, it is preferred to use it at less than 30 mol % to  
 the total amount of the partner of the reaction of acid dianhydride. As such diamine,  
 diaminodiphenylmethane, diamino diphenyl ether, Diamino diphenyl ketone,  
 diaminodiphenylpropane, a phenylenediamine, Toluenediamine, a diamino diphenyl sulfide,  
 diaminodiphenylhexafluoropropane, Diamino dialkyl diphenylmethane,  
 bis(anilinoisopropylidene)benzene, bis(aminophenoxy)benzene, bis(aminophenoxy  
 phenyl)propane, bis(aminophenoxy phenyl)hexafluoropropane, a 4,4'-screw [3-(4-amino- alpha,  
 alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Diphenylsulfone, a 4,4'-screw [3-(4-amino- alpha,  
 alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Benzophenone, a 4,4'-screw [4-(4-amino- alpha,  
 alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Diphenylsulfone, a 4,4'-screw [4-(4-amino- alpha,  
 alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Benzophenone, 4 - [3-(4-amino- alpha,  
 alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] -4' - [4-(4-amino- alpha, alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy]  
 Diphenylsulfone, 4 - [3-(4-amino- alpha, alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] -4' - [The 4-amino-  
 alpha, alpha'-dimethylbenzyl phenoxy] Benzophenone, a 4,4'-screw [3-(3-amino- alpha,  
 alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Diphenylsulfone, a 4,4'-screw [3-(3-amino- alpha,  
 alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Benzophenone, a 4,4'-screw [2-(4-amino- alpha,  
 alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Diphenylsulfone, a 4,4'-screw [2-(4-amino- alpha,  
 alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Benzophenone, a 3,3'-screw [3-(4-amino- alpha,

alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Diphenylsulfone, a 3,3'-screw [3-(4-amino- alpha, alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Benzophenone etc. may be used together and they are diphenylmethane diisocyanate, toluylene diisocyanate, and a 4,4'-screw as diisocyanate. [3-(4-isocyanate alpha, alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Diphenyl ketone, a 4,4'-screw [3-(4-isocyanate alpha, alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Diphenylsulfone etc. may use together what replaced the amino group with the isocyanate group in the above-mentioned diamine.

[0017]As for the compound expressed with general formula (III), and the compound expressed with general formula (IV), it is preferred to use it so that the former/latter may be set to 10 / 90 - 90/10 by a mole ratio. When this ratio is too small, it is in the tendency for the solubility over a solvent to fall, and when too large, there is a tendency for the solvent resistance of a hardened material to fall. As for the above-mentioned ratio, it is preferred that it is especially 90 / 10 - 50/50.

[0018]In this invention, polyimide (A) can be manufactured as follows. When using diamine as a partner of the reaction of acid dianhydride, acid dianhydride and diamine The inside of an organic solvent, Not less than 100 \*\* is preferably heated at not less than 180 \*\* under existence of catalysts, such as tributylamine, triethylamine, and phosphorous acid triphenyl, if needed, How (a catalyst) to make even imide-ization perform and to obtain polyimide directly . It is preferred to use it zero to 15% of the weight to the total amount of a reaction component, and it is preferred to use it 0.01 to 15% of the weight especially. Make acid dianhydride and diamine react at less than 100 \*\* among an organic solvent, and the varnish of the polyamide acid which is a precursor of polyimide is once manufactured, Heat this varnish and whether it imide-izes Then, an acetic anhydride, a propionic anhydride, Ring closure agents, such as carbodiimide compounds, such as acid anhydrides, such as a benzoic anhydride, and dicyclohexylcarbodiimide, There are the method (as for a ring closure agent and a ring closure catalyst, it is preferred respectively to use it within the limits of 1-8 mol to 1 mol of acid anhydrides) of adding and carrying out the chemicals ring closure (imide-izing) of the ring closure catalysts, such as pyridine, an isoquinoline, trimethylamine, aminopyridine, and imidazole, if needed, etc.

[0019]As said organic solvent, N-methyl-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, sulfolane, Phenol system solvents, such as aprotic polar solvents, such as hexamethylphosphoric triamide and 1,3-dimethyl- 2-imidazolidone, phenol, cresol, a xylene, and p-KURORU phenol, etc. are mentioned.

[0020].As a solvent. \*\* benzene, toluene, xylene, methyl ethyl ketone, acetone, a tetrahydrofuran, dioxane, mono- glyme, a jig lime, methyl cellosolve, a cellosolve acetate, methanol, ethanol, isopropanol, a methylene chloride, chloroform, trichlene, In the range which does not spoil solubility, what may use what dissolves a raw material monomer and polyimide, or polyamide acid among tetrachloroethanes etc., and does not dissolve these can be mixed with other solvents, and can be used.

[0021]Solid phase reaction, the melting reaction in 300 \*\* or less, etc. can be used by a case when manufacturing the polyamide acid which is the above mentioned polyimide and its precursor.

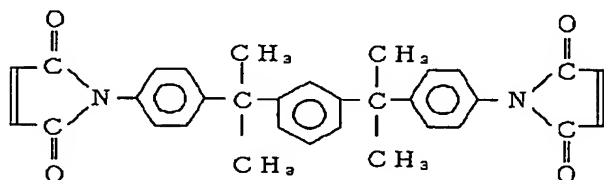
[0022]When using diisocyanate as a partner of the reaction of acid dianhydride, it can carry out according to the method of obtaining the above mentioned polyimide directly. However, if especially reaction temperature is not less than 60 \*\*, it is [ beyond room temperature ] enough.



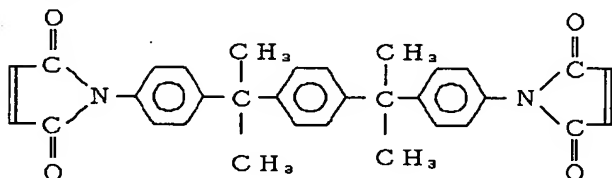
[0023]although using by equimolar mostly is preferred in this invention as for the partner of acid dianhydride and its reaction -- one of excessive amounts -- 10-mol % -- 5-mol % is permitted especially preferably.

[0024]As an example of the above-mentioned polymaleimide (B), N,N'-(4,4'-diphenylmethane) bismaleimide, N,N'-(4,4'-diphenyloxy) bismaleimide, N, and N'-p-phenylene bis maleimide, N,N'-m-phenylene bis maleimide, N,N'-2,4-tolylene bismaleimide, N,N'-2,6-tolylene bismaleimide, N,N'-ethylene bismaleimide, N, N' - [4, 4' - [2,2'-bis(4,4'-phenoxyphenyl)isopropylidene] ]Bismaleimide, N, N' - [4, 4' - [2,2'-bis(4,4'-phenoxyphenyl)hexafluoro isopropylidene] ]Bismaleimide, N,N'-hexamethylene bismaleimide, N, N' - [4,4'-bis(3,5-dimethylphenyl)methane] Bismaleimide, N, N' - [4,4'-bis(3,5-diethylphenyl)methane] Bismaleimide, N, N' - [4,4'-(3-methyl-5-ethylphenyl) methane] Bismaleimide, N, N' - [4,4'-bis(3,5-diisopropylphenyl)methane] It is single, or there are bismaleimide and a compound expressed with the following-izing 11 - the-izing 16, and it is used by two or more sorts, mixing.

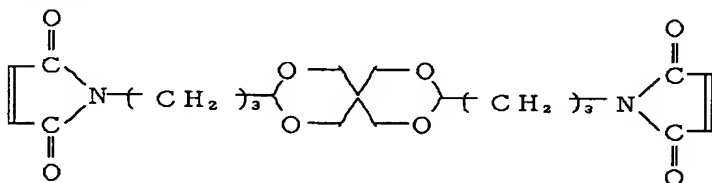
[Formula 11]



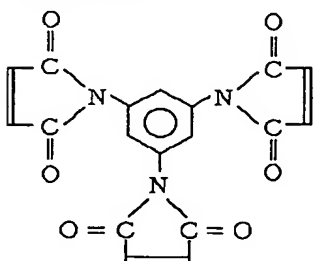
[Formula 12]



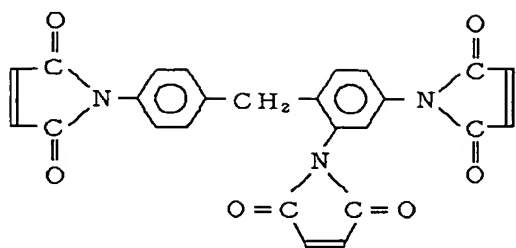
[Formula 13]



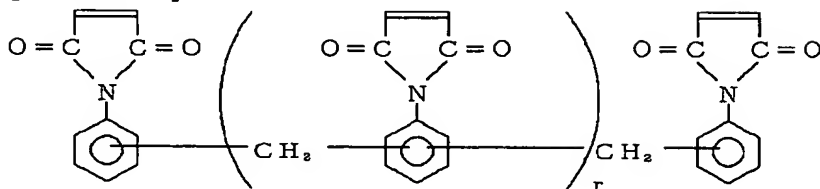
[Formula 14]



[Formula 15]



[Formula 16]



(r shows an integer among a formula)

[0025] Although the mixing ratio of polyimide (A) and polymaleimide (B) is suitably determined according to the purpose, it is preferred to use polymaleimide (B) by 5 - 180 weight section to polyimide (A) 100 weight section. A resin composition will become weak if too large [ if there is too little polymaleimide (B), hardening is not enough, and ]. It is preferred especially to use polymaleimide (B) at a rate of 100 or less weight sections to polyimide (A) 100 weight section in that flexibility is made to hold enough, when manufacturing a free-standing film especially.

[0026] The resin composition in this invention can obtain the molded product in which the heat resistance etc. which fabricated at a temperature (temperature still lower than 230 \*\*) lower than 275 \*\*, and were excellent in it are shown. In order to fabricate at low temperature more, t-butyl par benzoate, t-butyl hydro-peroxide, Benzoyl peroxide, the 2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne- 3, JIKUMIRU peroxide, It is preferred to blend radical polymerization initiators, such as organic peroxide, such as t-butyl cumyl peroxide, alpha, and alpha'-bis(tert-butyl peroxide m-isopropyl)benzene, and it can fabricate at around 200 \*\*. As for a radical polymerization initiator, it is preferred to use 0.1 to 10% of the weight to the total amount of polyimide (A) and polymaleimide (B).

[0027] What was powdered to polyimide (A) and a polymaleimide (B) pan, and mixed the radical polymerization initiator to them if needed may be sufficient as the resin composition in this invention, and its \*\*\*\*\* is also good what dissolved these in the organic solvent (varnish). As an organic solvent which can be used at this time, N.N-dimethylformamide, In addition to aprotic polar solvents, such as N-methyl pyrrolidone, there is low boilers, such as aromatic solvents, such as chlorinated solvents, such as ethers solvents, such as dioxane, a tetrahydrofuran, a jig lime, and mono- glyme, and a methylene chloride, and toluene, or a polar small organic solvent.

[0028] In the resin composition in this invention, a bisphenol A type epoxy resin, Bisphenol type epoxy resin, such as bisphenol F type epoxy resin, Cresol novolak type epoxy resin, phenol

novolak type epoxy resin, Novolak type epoxy resin, such as bisphenol A novolak type epoxy resin, Epoxy resins, such as a polyhydric alcohol type epoxy resin and cycloaliphatic epoxy resin, The hardening accelerator of epoxy resins, such as a hardening agent of epoxy resins, such as dicyandiamide, polyhydric phenol, amines, and an acid anhydride, the third class amine, imidazole derivatives, MASUKUDO imidazole derivatives, and boron trifluoride complexes, etc. may be mixed. If an epoxy resin is mixed and used, it will become possible to fabricate at low temperature more.

[0029]After flow casting and desiccation, heat cure of the resin composition in this invention can be carried out to a glass plate, a stainless plate, etc., and it can be used as them with a hardening film. This film is useful to an insulating film, the base film for laminate sheets, etc.

[0030]This very thing can be used for the resin composition in this invention as adhesives. These adhesives are torn off, after using by the shape of a varnish, and casting a varnish into a glass plate, a stainless plate, etc. and drying, they are rich in flexibility excluding a substrate, and after making it the film glue (free-standing film glue) which has not been hardened, they can be used. Although such adhesives can be used for a various application, they are useful especially as adhesives for pasting together metallic foils, such as core materials, such as plastic films, such as metal plates, such as an aluminum plate, and a polyimide film, copper foil, and aluminum foil, and manufacturing a metal tension laminate sheet. These adhesives show the adhesive strength which was excellent in curing temperature with comparatively low heating.

[0031]It can impregnate and dry to substrates, such as a woven glass fabric and carbon crossing, and the resin composition in varnish-like this invention can also be used as prepreg.

[0032]On the occasion of the above-mentioned film glue and manufacture of prepreg, drying temperature and time change with kinds of the solvent to be used and polymaleimide. Although the polymerization of polymaleimide needs to keep temperature lower than the temperature which becomes remarkable, since a low boiler or polarity can dissolve in the organic solvent which volatilizes easily small, the resin composition of this invention can be dried at a lower temperature. Even if the radical initiator exists at this time, a polymerization reaction can be suppressed and it can dry easily. As for time, it is preferred to make it the amount of residual solvents be 5 or less % of the weight.

[0033]The resin composition in this invention can also be used as a molding material, while it has been powdered. Although curing temperature changes with kinds of polymaleimide, a tough heat-resistant molded product is obtained by carrying out heat cure of these.

[0034]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention in detail, this invention is not limited to these ranges. First, the synthetic example of the polyimide used in this invention is shown.

[0035]They are 0.55 g (1.5 millimol) of 4,4'-diamino-3,3' and 5,5'-tetraisopropyldiphenylmethane (IPDDM), and a screw to 4 mouth flask provided with synthetic example 1 agitator, the thermometer, the nitrogen gas introducing pipe, and the calcium chloride tube. [4-(3-aminophenoxy) phenyl] 3.67g (8.5 millimol) of sulfones (m-APPS) and 29.8 g of N.N-dimethylformamide (DMF) were put in, and it dissolved. Next, after adding 3.22 g (10.0 millimol) of 3,3' and 4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) little by little, cooling so that 5 \*\* may not be exceeded, Cooling so that 5 \*\* may not be exceeded, ranked second, it was made to react at a room temperature for 6 hours for 1 hour,

and polyamide acid was compounded. Added the acetic anhydride 2.55g and 1.98 g of pyridine to the varnish of the obtained polyamide acid, it was made to react at a room temperature for 3 hours, and polyimide was compounded. The precipitate produced by filling water with the varnish of the obtained polyimide was separated, and it ground, dried, and polyimide powder was obtained.

[0036]Reduced viscosity was 1.07 dl/g, when this polyimide powder was dissolved in DMF by the concentration of 0.1 g/dl and being measured at 30 \*\*.

[0037]The soluble examination was done by adding this polyimide powder so that it may become 5% of the weight of concentration to various organic solvents, and observing a solution state at a room temperature. As a result, it was [ polyimide powder / this ] meltable to 1/1 (weight ratio) of mixed solvents in DMF, N-methyl pyrrolidone (NMP), N,N-dimethylacetamide (DMAc), and DMF/toluene.

[0038]Except changing the amount of 0.13g (3.5 millimol) and m-APPS used into 0.28 g (6.5 millimol) for the amount of synthetic example 2IPDDM used, polyimide powder was obtained according to the synthetic example 1, and measurement of reduced viscosity and a soluble examination were done according to the synthetic example 1 using this polyimide powder. As a result, the obtained polyimide powder had reduced viscosity 0.78 dl/g, and it was [ polyimide powder ] meltable to 1/1 (weight ratio) of mixed solvents in DMF, dioxane, a methylene chloride, and DMF/toluene.

[0039]The synthetic example 3 (comparative example)

According to the synthetic example 1, polyimide powder was obtained except using m-APPS 4.32g (10.0 millimol) instead of using IPDDM0.55g and m-APPS 3.67g. As a result of doing a soluble examination according to the synthetic example 1 using this polyimide powder, as for the obtained polyimide powder, DMF, DMF / toluene hardly dissolved in 1/1 (weight ratio) of mixed solvents.

[0040]The synthetic example 4 (comparative example)

According to the synthetic example 1, polyimide powder was obtained except using IPDDM3.66g (10.0 millimol) instead of using IPDDM0.55g and m-APPS 3.67g. According to the synthetic example 1, measurement of reduced viscosity and a soluble examination were done using this polyimide powder. As a result, the obtained polyimide powder had reduced viscosity 0.48 dl/g, and it was [ polyimide powder ] meltable to 1/1 (weight ratio) of mixed solvents in DMF, NMP, DMAc, dioxane, a methylene chloride, a tetrahydrofuran, and DMF/toluene.

[0041]The synthetic example 5 (comparative example)

m-APPS 2.16g (5.0 millimol), 0.61g (5.0 millimol) of meta-toluylenediamine, and DMF24.0g were put into 4 mouth flask provided with the agitator, the thermometer, the nitrogen gas introducing pipe, and the calcium chloride tube, and it dissolved in it. Next, after adding bottom BTDA of ice-cooling 3.22g (10.0 millimol) little by little, cooling so that 5 \*\* may not be exceeded, it was made to react for 5 hours and polyamide acid was compounded. Added the acetic anhydride 2.55g and 1.98 g of pyridine to the varnish of the obtained polyamide acid, it was made to react at a room temperature for 3 hours, and polyimide was compounded. The precipitate produced by filling water with the varnish of the obtained polyimide was separated, and it ground, dried, and polyimide powder was obtained.

[0042]According to the synthetic example 1, measurement of reduced viscosity and a soluble

examination were done using this polyimide powder. As a result, although the obtained polyimide powder had reduced viscosity 0.72 dl/g and it was meltable to DMF, it was insoluble to 1/1 (weight ratio) of mixed solvents in DMF/toluene.

[0043]The polyimide powder 100g and 50 g of N,N'-(4,4'-diphenylmethane) bismaleimide (BMI) which were obtained in the example 1 of example 1 composition were dissolved in the mixed solvent of DMF200g and 200 g of toluene, 3 g of JIKUMIRU peroxide was added, and the resin composition (varnish) was obtained. It tore off and the film was obtained, after casting this resin composition on the glass plate and drying at 100 °C for 10 minutes. The well dry unhardened film glue was obtained by stopping this film to an iron frame and heating it for 30 minutes at 150 °C more. This film glue was 25 micrometers in thickness, and 143 °C of softening temperatures, and even if bent at the angle of 180 degrees, it showed the flexibility which divided and was excellent.

[0044]When this film glue was heated for 1 hour and stiffened at 200 °C, the obtained hardening films were 230 °C of glass transition points. Although this hardening film was immersed in the methylene chloride for 30 minutes at the room temperature, it was changeless in appearance.

[0045]On both sides of the above-mentioned film glue, it pressed on 200 °C, 30 kg/cm<sup>2</sup>, and the conditions of 1 hour between 35-micrometer thickness one side roughening copper foil of two sheets, and the substrate for flexible printed wiring boards was obtained. The 90-degree copper foil peel strength of this substrate was 1.2 Kgf/cm in 1.4 Kgf/cm and 200 °C atmosphere in room temperature atmosphere (when it measures by a part for 50-mm/in tension speed in any case). It swelled, even if this substrate was immersed in a 300 °C solder bath for 60 seconds, and exfoliation was not produced.

[0046]They are N and N' instead of example 2BMI. - [4, 4' - [2,2'-screw [(4,4'-phenoxyphenyl) Isopropylidene] ]According to Example 1, film glue was obtained except adding 30 g of bismaleimide (BBMI). The obtained film glue is what was 25 micrometers in thickness, and 150 °C of softening temperatures, did not break even if bent at 180 degrees, but was excellent in flexibility, and is \*\*\*\*\*.

[0047]When this film glue was heated for 1 hour and stiffened at 200 °C, the obtained hardening films were 220 °C of glass transition points.

[0048]According to Example 1, the substrate for flexible printed wiring boards was obtained using the above-mentioned film glue. The 90-degree copper foil peel strength of this substrate was 0.7 Kgf/cm in 0.8 Kgf/cm and 200 °C atmosphere in room temperature atmosphere (when it measures by a part for 50-mm/in tension speed in any case). It swelled, even if this substrate was immersed in a 300 °C solder bath for 60 seconds, and exfoliation was not produced.

[0049]The polyimide powder 100g and BMI 30g which was obtained in the example 2 of example 3 composition were dissolved in the mixed solvent of DMF200g and 200 g of toluene, 3 g of JIKUMIRU peroxide was added, and the resin composition (varnish) was obtained. According to Example 1, film glue was obtained using this resin composition. The obtained film glue is what was 25 micrometers in thickness, and 155 °C of softening temperatures, did not break even if bent at 180 degrees, but was excellent in flexibility, and is \*\*\*\*\*.

[0050]When this film glue was heated for 1 hour and stiffened at 230 °C, the obtained hardening films were 230 °C of glass transition points. Although this hardening film was immersed in the methylene chloride for 30 minutes at the room temperature, it was changeless

in appearance.

[0051]According to Example 1, film glue was obtained except changing the amount of example 4BMI used into 10 g from 50g. The obtained film glue is what was 25 micrometers in thickness, and 175 °C of softening temperatures, did not break even if bent at 180 degrees, but was excellent in flexibility, and is \*\*\*\*\*.

[0052]When this film glue was heated for 1 hour and stiffened at 200 °C, the obtained hardening films were 202 °C of glass transition points. Although this hardening film was immersed in the methylene chloride for 30 minutes at the room temperature, it was changeless in appearance.

[0053]On both sides of the above-mentioned film glue, it pressed on 230 °C, 30 kg/cm<sup>2</sup>, and the conditions of 1 hour between 35-micrometer thickness one side roughening copper foil of two sheets, and the substrate for flexible printed wiring boards was obtained. The 90-degree copper foil peel strength of this substrate was 0.7 Kgf/cm in room temperature atmosphere (when it measures by a part for 50-mm/in tension speed). It swelled, even if this substrate was immersed in a 300 °C solder bath for 60 seconds, and exfoliation was not produced.

[0054]The polyimide powder 100g and BMI 30g which was obtained in the example 4 of comparative example 1 composition were dissolved in the mixed solvent of DMF200g and 200 g of toluene, 3 g of JIKUMIRU peroxide was added, and the resin composition (varnish) was obtained. According to Example 1, film glue was obtained using this resin composition. The obtained film glue was 25 micrometers in thickness, and 320 °C of softening temperatures.

[0055]After heating this film glue for 1 hour and stiffening it at 230 °C, when it was immersed in the methylene chloride for 30 minutes at the room temperature, it almost dissolved. When the above-mentioned film glue was bent at 180 degrees, the crack entered.

[0056]Although it was going to press on 230 °C, 30 kg/cm<sup>2</sup>, and the conditions of 1 hour on both sides of the above-mentioned film glue between 35-micrometer thickness one side roughening copper foil of two sheets and was going to obtain the substrate for flexible printed wiring boards, it was not able to paste up and the substrate for flexible printed wiring boards was not able to be obtained.

[0057]The polyimide powder 100g and BMI 10g which was obtained in the example 5 of comparative example 2 composition were dissolved in DMF400g, and the resin composition (varnish) was obtained. It tore off and the film was obtained, after casting this resin composition on the glass plate and drying at 100 °C for 10 minutes. The well dry unhardened film glue was obtained by stopping this film to an iron frame and heating it for 30 minutes 180 °C for 30 minutes at 150 more °C. The softening temperature of this film glue is 230 °C.

Even if bent at the angle of 180 degrees, the flexibility which divided and was excellent was shown.

[0058]It was not able to paste up, although pressed on 30 kg/cm<sup>2</sup>, 200 °C, and the conditions of 1 hour on both sides of the above-mentioned film glue between 35-micrometer thickness one side roughening copper foil of two sheets. 3 g of JIKUMIRU peroxide was dissolved in the above-mentioned resin composition, and film glue was created like the above, and although pressed on 30 kg/cm<sup>2</sup>, 200 °C, and the conditions of 1 hour on both sides of this between 35-micrometer thickness one side roughening copper foil of two sheets, it was not able to paste up.

[0059]

[Effect of the Invention]Low-temperature shaping is possible for the thermosetting resin composition in claim 1, it excels in an adhesive property, and the hardened material is excellent in heat resistance and solvent resistance.

\* \* \* \* \*

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-179141

(43)公開日 平成5年(1993)7月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 79/08	L R C	9285-4 J		
C 0 8 G 73/00	N T H	9285-4 J		
C 0 8 L 35/00	L J W	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-810

(22)出願日 平成4年(1992)1月7日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 松浦 秀一

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株  
式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 岩崎 良英

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株  
式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 池田 薫

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株  
式会社筑波開発研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

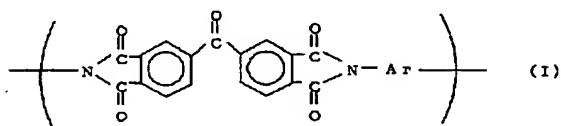
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

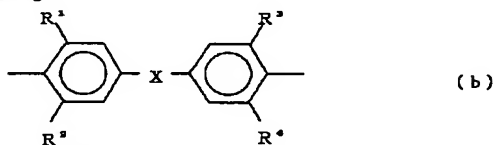
(57)【要約】

【構成】下記化1【一般式(I)】表わされる構成単位  
を含んでなるポリイミド(A)及びポリマレイミド  
(B)を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

【化1】



【化3】



ただし、一般式(a)中、Z<sup>1</sup>~Z<sup>3</sup>はそれぞれ独立にS  
O<sub>2</sub>、O又はCOを示し、一般式(b)中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>  
は、炭素数1~4のアルキル基又はアルコキシ基を示

上記のArは下記化2(一般式(a))又は化3(一般  
式(b))を示す。

【化2】

すが、これらのうち2個以下は水素であってもよく、X  
はCH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、O、SO<sub>2</sub>、CO、NHCOを  
示す)で表される基を示す。(a)/ (b)比はモル比  
で1/9~9/1の割合で

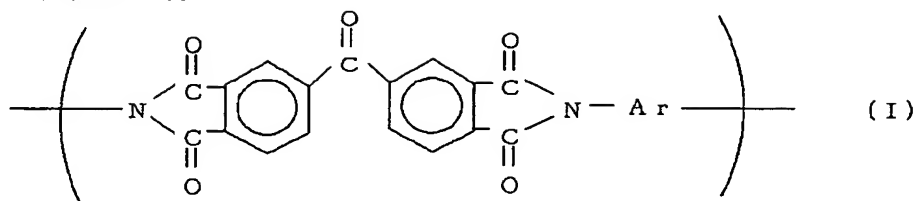
【効果】 上記組成物は、上記のポリイミドを含むこと  
により低い硬化温度で硬化し、しかも接着性に優れ、硬  
化物は耐熱性、耐溶剤性に優れる。



## 【特許請求の範囲】

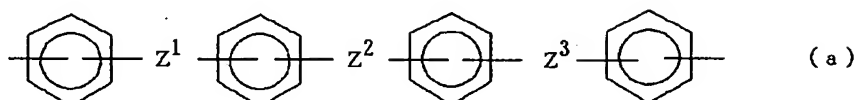
【請求項1】 化1【一般式(I)】

【化1】



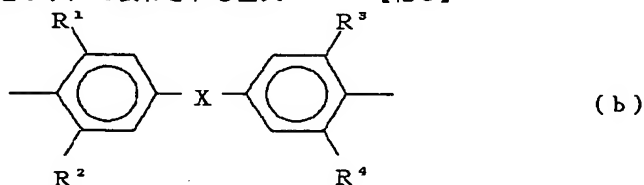
【ただし、一般式(I)中、Arは化2(一般式(a))】

【化2】

(ただし、一般式(a)中、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>及びZ<sup>3</sup>はそれぞれ独立にSO<sub>2</sub>、O又はCOを示す)で表わされる基又

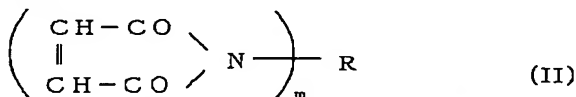
は化3(一般式(b))

【化3】



(ただし、一般式(b)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基を示し、これらのうち少なくとも2個以上はアルキル基若しくはアルコキシ基であり、XはCH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、O、SO<sub>2</sub>、CO、NHCOを示す)で表される基を示す]で表わされる構成単位を含み、一般式(a)の基と一般式(b)を前者/後者がモル比で10/90~90/10の割合で含んでなるポリイミド(A)及び化4【一般式(II)】

【化4】



【ただし、一般式(II)中、mは2以上の整数であり、Rは炭素数2以上のm価の基である】で表されるポリマレイミド(B)を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低温成形で優れた特性を示し、接着剤、積層材料、成形材料等に有用である熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド酸又はポリイミドにポリマレイミドを添加してなる樹脂組成物は、その硬化物が強靱で耐熱性を有することから種々の用途に使用されている。例えば、接着剤、ワニスとして印刷配線板、プリプレグの製造に使用される。プリプレグは、さらに印刷配線板等の作製に使用される。

【0003】例えば、USP 4, 362, 826には、

4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸二無水物から得られるポリアミド酸とビスマレイミド化合物を含む熱硬化性樹脂組成物が開示されている。この組成物は銅箔等の基材に流延塗布した後、加熱乾燥して硬化フィルム(基材に担持されたフィルム)とされることが例示される。

【0004】しかし、上記のようなポリアミド酸にビスマレイミドを添加してなる樹脂組成物は、ポリアミド酸を使用するため、硬化時にポリマレイミドを反応させるだけでなく、ポリアミド酸をイミド化させる必要がある。このため、硬化時に300℃以上の温度に加熱する必要がある、熱に弱い基材に対しては適用できない。また、ポリアミド酸のイミド化に伴い縮合水が発生するため、ポリマレイミドの存在によって低減されるとしても、ボイドの発生を無視することはできない。特に、カプトンフィルム(ポリイミドフィルム)と銅箔等の金属箔を接着するために、これらの間に上記組成物を介在させて硬化させるときは、このようなボイドの発生は、接着力の著しい低下の原因となる。また、USP 4, 362, 826に開示の上記アミド酸をイミド化させて得られるポリイミドが、有機溶剤に不溶であること及び不融であることは、当業者間によく知られている。さらに、USP 4, 362, 826には、有機溶剤に可溶なポリイミドは具体的に例示されない。

【0005】ポリイミドとポリマレイミドを含む組成物としては、例えば、USP 3, 842, 143にテトラカルボン酸二無水物と過剰のジアミンを反応させて得られる両末端にアミノ基を有する低分子量ポリイミドにポリマレイミドを添加してなる組成物が開示されている。

しかし、このような低分子量ポリイミドを用いた場合、上記組成物から得られるフィルムには可とう性がなく、自己支持性のフィルムとすることができない。USP 3,842,143には、自己支持性のフィルムが得られるほど可とう性に富む組成物及びそのためのポリイミドを例示するところがない。

【0006】さらに、特開昭62-30112号公報には、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン及び必要に応じて2,4-ジアミノトルエンを使用して得られるポリイミドとポリマレイミドを含む組成物が、良好なフィルム形成性を有し、このフィルムが優れた接着性を示すことが開示される。また、このポリイミドがトルエンとm-クレゾールの混合溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解することが開示される。しかし、特開昭62-30112号公報に開示のポリイミドは、トルエンとDMFの混合溶剤には、溶解しない。また、上記組成物は、熔融可能

であり、250℃~275℃の比較的低温で成形することができ、優れた接着性を示すが、230℃以下での成形温度では、特性が低下する。

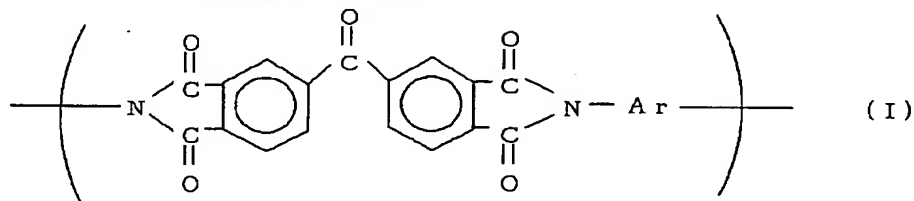
【0007】以上から明らかであるように、ポリイミド及びポリマレイミドを含有する組成物において、十分に低い成形温度で優れた特性を示し、かつ、フィルム形成性が優れたもの及びこのような組成物のためのポリイミドは、従来知られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリイミド及びポリマレイミドを含有してなる樹脂組成物において、ポリイミドとして新規なポリイミドを特に選定して使用することにより、硬化温度が低くても優れた特性を示すものを提供するものである。

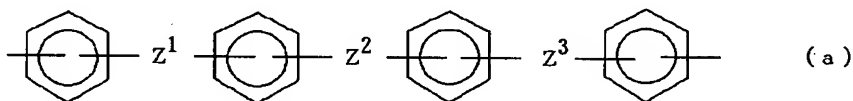
【0009】本発明における熱硬化性樹脂組成物は、化5〔一般式(I)〕

【化5】



【ただし、一般式(I)中、Arは化6(一般式(a))】

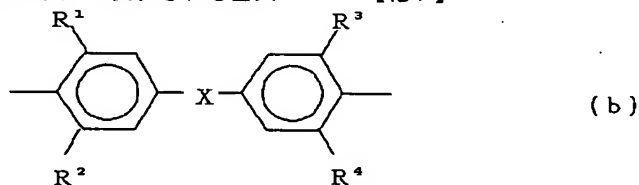
【化6】



【ただし、一般式(a)中、Z1、Z2及びZ3はそれぞれ独立にSO2、O又はCOを示す】で表わされる基又

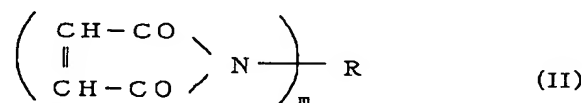
は化7(一般式(b))】

【化7】



【ただし、一般式(b)中、R1、R2、R3及びR4は、それぞれ独立に水素又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基を示し、これらのうち少なくとも2個以上はアルキル基若しくはアルコキシ基であり、XはCH2、C(CH3)2、O、SO2、CO、NHCOを示す】で表される構成単位を有し、式(a)の基と一般式(b)を前者/後者がモル比で10/90~90/10の割合で含んでなるポリイミド(A)及び化8〔一般式(II)〕

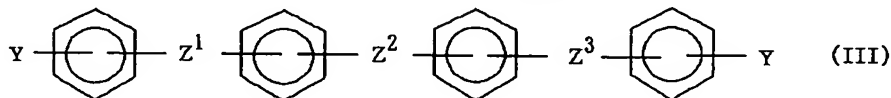
【化8】



【一般式(II)中、mは2以上の整数であり、Rは炭素数2以上のm価の基である】で表されるポリマレイミド(B)を含有してなるものである。

【0010】前記ポリイミド(A)は、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物並びに化9〔一般式(III)〕

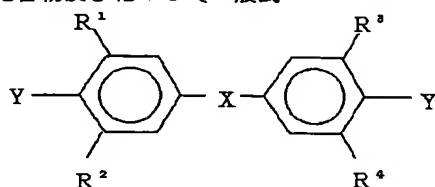
【化9】



〔ただし、一般式 (III) 中、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>及びZ<sup>3</sup>は前記一般式 (a) に同じであり、Yはアミノ基又はイソシアネート基を示す〕で表される化合物及び化10〔一般式

(IV) 〕

【化10】



(IV)

〔ただし、一般式 (IV) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びXは、前記一般式 (b) に同じであり、Yはアミノ基又はイソシアネート基を示す〕で表される化合物を反応させて製造することができる。

【0011】前記の反応において酸二無水物として、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物以外の酸二無水物を、本発明の目的を損なわない範囲で併用してもよい。このような酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルオキシテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-〔2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン〕ビス(1, 2-ベンゼンジカルボン酸無水物)、エチレンビストリメリート二無水物、カテコールビストリメリート二無水物、レゾルシノールビストリメリート二無水物、ジヒドロキシベンゼンビストリメリート二無水物、ビスフェノールAビストリメリート二無水物、テトラクロロビスフェノールAビストリメリート二無水物、テトラブロモビスフェノールAビストリメリート二無水物、ビフェニルビストリメリート二無水物等がある。これらは、酸二無水物全量に対して50モル%以下で使用するのが好ましく、特に30モル%以下で使用するのが好ましい。

【0012】前記した一般式 (III) で表される化合物のうち、Yがアミノ基であるものとしては、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(3-アミノベンゾイル)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(4-アミノベンゾイル)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(3-アミノベンゾイル)フェニル〕ケトン、ビス〔4-(4-アミノベンゾイル)フェニル〕ケトン、ビス〔4-(3-アミノベンゾイル)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(4-アミノベンゾイル)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(3-

-アニリノスホニル)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(4-アニリノスホニル)フェニル〕エーテル、ビス〔3-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔3-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、ビス〔3-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔3-(3-アミノベンゾイル)フェニル〕スルホン、ビス〔3-(3-アミノベンゾイル)フェニル〕ケトン、ビス〔3-(3-アミノベンゾイル)フェニル〕エーテル、ビス〔3-(3-アニリノスホニル)フェニル〕エーテル等がある。

【0013】前記した一般式 (III) で表される化合物のうち、Yがイソシアネート基であるものとしては、上記に例示したジアミンにおいて、「アミノ」を「イソシアネート」と読み換えたものを例示することができる。

【0014】前記した一般式 (IV) で表される化合物のうち、Yがアミノ基であるものとしては、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-тетраметилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-тетраэтилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-тетраn-пропилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-тетрайзопропилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-тетрабтилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジметил-5, 5'-ジэтилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジметил-5, 5'-ジизопропилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジэтил-5, 5'-ジизопропилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 5-ジметил-3', 5'-ジэтилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 5-ジметил-3', 5'-ジизопропилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 5-ジэтил-3', 5'-ジизопропилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 5-ジэтил-3', 5'-ジбтилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 5-ジизопропил-3', 5'-ジбтилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジизопропил-5, 5'-ジбтилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジметил-5, 5'-ジбтилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジэтил-5, 5'-ジбтилдифенилметан、4, 4'-ジアミノ-

-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジn-プロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジイソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-5-トリメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5-トリエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5-トリn-プロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5-トリイソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5-トリブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-メチル-3'-エチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-メチル-3'-イソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-エチル-3'-イソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-エチル-3'-ブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-イソプロピル-3'-ブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニル)イソプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニル)イソプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(3, 3', 5, 5'-テトラn-プロピルジフェニル)イソプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニル)イソプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(3, 3', 5, 5'-テトラブチルジフェニル)イソプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラn-プロピルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラブチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラn-プロピルジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラブチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラn-プロピルジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラ

ブチルジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンズアニリド、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルベンズアニリド、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラn-プロピルベンズアニリド、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルベンズアニリド、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラブチルベンズアニリド等がある。

【0015】前記した一般式(IV)で表される化合物のうち、Yがイソシアネート基であるものとしては、上記に例示したジアミンにおいて、「アミノ」を「イソシアネート」と読み換えたものを例示することができる。

【0016】本発明において、酸二無水物の反応の相手としては、一般式(III)で表わされる化合物又は一般式(IV)で表わされる化合物以外のジアミン又はジイソシアネートを本発明の目的を損なわない範囲で使用してもよい。このようなジアミン又はジイソシアネートは、酸二無水物の反応の相手の総量に対して30モル%以下で使用するのが好ましい。このようなジアミンとしては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルケトン、ジアミノジフェニルプロパン、フェニレンジアミン、トルエンジアミン、ジアミノジフェニルスルフィド、ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジアミノジアルキルジフェニルメタン、ビス(アニリノイソプロピリデン)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス[3-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[3-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4-[3-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]-4'-[4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4-[3-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]-4'-[4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[3-(3-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[3-(3-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[2-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[2-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、3, 3'-ビス[3-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェ

ニルスルホン、3, 3'-ビス〔3-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フエノキシ〕ベンゾフェノン等を併用してもよく、ジイソシアナートとしては、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、4, 4'-ビス〔3-(4-イソシアナート- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フエノキシ〕ジフェニルケトン、4, 4'-ビス〔3-(4-イソシアナート- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フエノキシ〕ジフェニルスルホン等、その他上記ジアミンにおいてアミノ基をイソシアナート基に代えたもの等を併用してもよい。

【0017】一般式(III)で表わされる化合物と一般式(IV)で表わされる化合物は、前者/後者がモル比で10/90~90/10になるように使用するのが好ましい。この比が小さすぎると溶剤に対する溶解性が低下する傾向にあり、大きすぎると硬化物の耐溶剤性が低下する傾向がある。上記の比は、90/10~50/50であるのが特に好ましい。

【0018】本発明において、ポリイミド(A)は、次のようにして製造することができる。酸二無水物の反応の相手としてジアミンを使用する場合、酸二無水物とジアミンを有機溶媒中、必要に応じてトリブチルアミン、トリエチルアミン、亜リン酸トリフェニル等の触媒の存在下、100℃以上、好ましくは180℃以上に加熱して、イミド化までを行なわせて、直接ポリイミドを得る方法(触媒は、反応成分の総量に対して0~15重量%使用するのが好ましく、特に0.01~15重量%使用するのが好ましい)、酸二無水物及びジアミンを有機溶媒中100℃未満で反応させてポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のワニスをついたん製造し、この後、このワニスを加熱してイミド化するか、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等の閉環剤、必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を添加して化学閉環(イミド化)させる方法(閉環剤及び閉環触媒は、それぞれ、酸無水物1モルに対して1~8モルの範囲内で使用するのが好ましい)等がある。

【0019】前記有機溶剤としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン性極性溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール等のフェノール系溶媒等が挙げられる。

【0020】また、溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグリム、ジグリム、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、メタノール、エタノール、イソプロパノール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクレン、テトラクロロエタン等のうち、原

料モノマー及びポリイミド又はポリアミド酸を溶解するものを使用してもよく、これらを溶解しないものは、溶解性をそこなわない範囲で他の溶剤と混合して用いることができる。

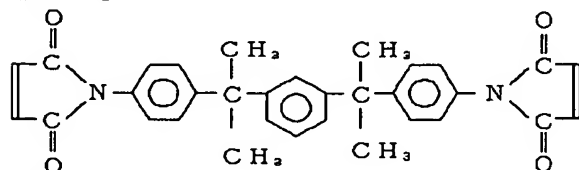
【0021】前記したポリイミド及びその前駆体であるポリアミド酸の製造に際し、場合により、固相反応、300℃以下での溶融反応等を利用することができる。

【0022】また、酸二無水物の反応の相手としてジイソシアナートを使用する場合は、前記した直接ポリイミドを得る方法に準じて行なうことができる。ただし、反応温度は室温以上、特に60℃以上であれば充分である。

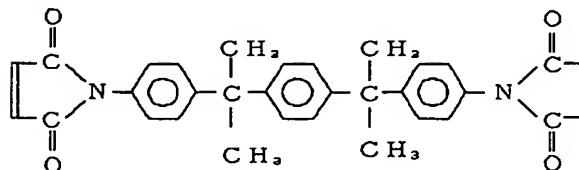
【0023】本発明において、酸二無水物とその反応の相手は、ほぼ等モルで用いるのが好ましいが、いずれか一方の過剰量が10モル%、特に好ましくは5モル%までは許容される。

【0024】上記ポリマレイミド(B)の具体例としてはN, N'-〔4, 4'-ジフェニルメタン〕ビスマレイミド、N, N'-〔4, 4'-ジフェニルオキシ〕ビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-2, 4-トリレンビスマレイミド、N, N'-2, 6-トリレンビスマレイミド、N, N'-エチレンビスマレイミド、N, N'-〔4, 4'-〔2, 2'-ビス(4, 4'-フエノキシフェニル)イソプロピリデン〕〕ビスマレイミド、N, N'-〔4, 4'-〔2, 2'-ビス(4, 4'-フエノキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピリデン〕〕ビスマレイミド、N, N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N, N'-〔4, 4'-ビス(3, 5-ジメチルフェニル)メタン〕ビスマレイミド、N, N'-〔4, 4'-ビス(3, 5-ジエチルフェニル)メタン〕ビスマレイミド、N, N'-〔4, 4'-〔3-メチル-5-エチルフェニル)メタン〕ビスマレイミド、N, N'-〔4, 4'-ビス(3, 5-ジイソプロピルフェニル)メタン〕ビスマレイミド、下記化11~化16で表わされる化合物があり、単一で又は二種以上混合して使用される。

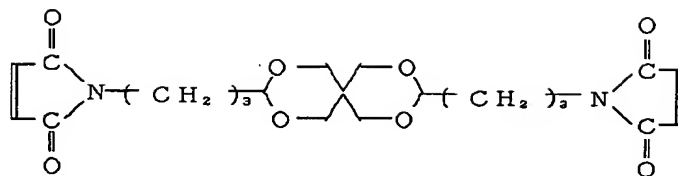
【化11】



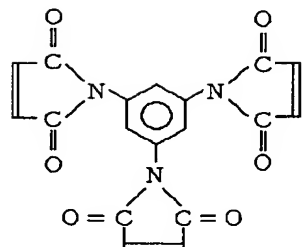
【化12】



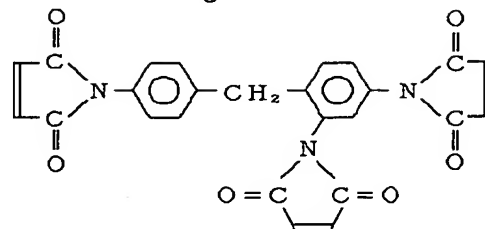
【化13】



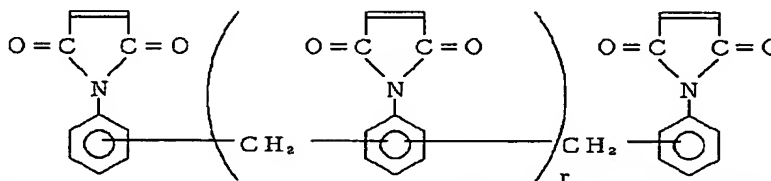
【化14】



【化15】



【化16】



(式中、rは整数を示す)

【0025】ポリイミド(A)とポリマレイミド(B)の混合割合は、目的に応じて適宜決定されるがポリマレイミド(B)をポリイミド(A)100重量部に対して5~180重量部で用いるのが好ましい。ポリマレイミド(B)が少なすぎると硬化が十分でなく、多すぎると樹脂組成物がもろくなる。特に自己支持性のフィルムを製造する場合、可撓性を十分保有させる点で、ポリマレイミド(B)はポリイミド(A)100重量部に対して100重量部以下の割合で用いるのが特に好ましい。

【0026】本発明における樹脂組成物は、275℃より低い温度(さらには、230℃より低い温度)で成形して優れた耐熱性等を示す成形物を得ることができる。より低温で成形するためには、t-ブチルパーベンゾエート、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、α,α'-ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン等の有機過酸化物などのラジカル重合開始剤を配合することが好ましく、200℃前後で成形することができる。ラジカル重合開始剤は、ポリイミド(A)及びポリマレイミド(B)の総量に対して0.1~10重量%用いるのが好ましい。

【0027】本発明における樹脂組成物は、ポリイミド(A)とポリマレイミド(B)さらに、必要に応じてラジカル重合開始剤を粉状で混合したものでもよく、これらを有機溶剤に溶解したもの(ワニス)であつてもよい。このとき使用できる有機溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶剤以外に、ジオキサン、テトラヒドロフラン、

ジグリム、モノグリム等のエーテル系溶剤、塩化メチレン等の塩素系溶剤、トルエン等の芳香族系溶剤などの低沸点溶剤又は極性の小さな有機溶剤がある。

【0028】本発明における樹脂組成物には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂、ジシアジアミド、多価フェノール、アミン類、酸無水物等のエポキシ樹脂の硬化剤、三級アミン、イミダゾール類、マスキングイミダゾール類、三フッ化ホウ素コンプレックス類等のエポキシ樹脂の硬化促進剤等を混合してもよい。エポキシ樹脂を混合して用いると、より低温で成形することが可能になる。

【0029】本発明における樹脂組成物は、ガラス板、ステンレス板等に流延、乾燥後、加熱硬化させて硬化フィルムとすることができる。このフィルムは絶縁フィルム、積層板用のベースフィルム等に有用である。

【0030】本発明における樹脂組成物は、これ自体を接着剤として用いることができる。この接着剤はワニス状で用いてもよく、また、ワニスをガラス板、ステンレス板等に流延、乾燥した後引き剥がして基材を含まず、可とう性に富み、未硬化であるフィルム状接着剤(自己支持性フィルム状接着剤)にしてから用いることができる。このような接着剤は各種用途に使用することができるが、アルミニウム板等の金属板、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルムなどの芯材と銅箔、アルミ箔等の金属箔を張り合わせて金属張り積層板を製造するための接着剤として特に有用である。この接着剤は、比較

的低い加熱で（硬化温度で）優れた接着力を示す。

【0031】ワニス状の本発明における樹脂組成物は、また、ガラス布、カーボクロス等の基材に含浸、乾燥してプリプレグとして用いることもできる。

【0032】上記のフィルム状接着剤及びプリプレグの製造に際し、乾燥温度と時間は用いる溶剤、ポリマレイミドの種類によつて異なる。温度はポリマレイミドの重合が顕著になる温度よりも低く保つ必要があるが、本発明の樹脂組成物は低沸点溶剤又は極性が小さく揮発しやすい有機溶剤に溶解することができるため、より低い温度で乾燥できる。このときラジカル開始剤が存在していても重合反応を抑えて容易に乾燥することができる。時間は残存溶剤量が5重量%以下になるようにするのが好ましい。

【0033】さらに、本発明における樹脂組成物は、粉状のまま成形材料として用いることもできる。ポリマレイミドの種類によつて硬化温度が異なるが、これらを加熱硬化することによつて強じんな耐熱性成形物が得られる。

#### 【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。まず、本発明において使用されるポリイミドの合成例を示す。

#### 【0035】合成例1

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、塩化カルシウム管を備えた4つ口フラスコに4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニルメタン（IPDDM）0.55g（1.5ミリモル）、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン（m-APPS）3.67g（8.5ミリモル）及びN, N-ジメチルホルムアミド（DMF）29.8gを入れ、溶解した。次に、5℃を越えないように冷却しながら3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）3.22g（10.0ミリモル）を少しずつ加えた後、5℃を越えないように冷却しながら1時間、次いで、室温で6時間反応させてポリアミド酸を合成した。得られたポリアミド酸のワニスに無水酢酸2.55g及びピリジン1.98gを加え、室温で3時間反応させてポリイミドを合成した。得られたポリイミドのワニスを水に注いで得られる沈殿を分離、粉碎、乾燥してポリイミド粉末を得た。

【0036】このポリイミド粉末をDMFに0.1g/dlの濃度で溶解し、30℃で測定したときの還元粘度は1.07dl/gであった。

【0037】また、このポリイミド粉末を種々の有機溶剤に5重量%の濃度になるように添加して室温で溶解状態を観察することによって溶解性試験を行った。その結果、このポリイミド粉末は、DMF、N-メチルピロリドン（NMP）、N, N-ジメチルアセトアミド（DM

Ac）、DMF/トルエンが1/1（重量比）の混合溶媒に可溶であった。

#### 【0038】合成例2

IPDDMの使用量を0.13g（3.5ミリモル）及びm-APPSの使用量を0.28g（6.5ミリモル）に変更すること以外は合成例1に準じてポリイミド粉末を得、このポリイミド粉末を用いて合成例1に準じて還元粘度の測定及び溶解性試験を行った。その結果、得られたポリイミド粉末は、還元粘度0.78dl/gを有し、DMF、ジオキサン、塩化メチレン、DMF/トルエンが1/1（重量比）の混合溶媒に可溶であった。

#### 【0039】合成例3（比較例）

IPDDM0.55gとm-APPS3.67gを使用する代わりにm-APPS4.32g（10.0ミリモル）を使用すること以外は合成例1に準じてポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末を用いて合成例1に準じて溶解性試験を行った結果、得られたポリイミド粉末は、DMF、DMF/トルエンが1/1（重量比）の混合溶媒にほとんど溶解しなかった。

#### 【0040】合成例4（比較例）

IPDDM0.55gとm-APPS3.67gを使用する代わりにIPDDM3.66g（10.0ミリモル）を使用すること以外は合成例1に準じてポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末を用いて合成例1に準じて還元粘度の測定及び溶解性試験を行った。その結果、得られたポリイミド粉末は、還元粘度0.48dl/gを有し、DMF、NMP、DMAc、ジオキサン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、DMF/トルエンが1/1（重量比）の混合溶媒に可溶であった。

#### 【0041】合成例5（比較例）

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、塩化カルシウム管を備えた4つ口フラスコにm-APPS2.16g（5.0ミリモル）とメタトルイレンジアミン0.61g（5.0ミリモル）及びDMF24.0gを入れ、溶解した。次に、氷冷下BTDA3.22g（10.0ミリモル）を少しずつ加えた後、5℃を越えないように冷却しながら5時間反応させてポリアミド酸を合成した。得られたポリアミド酸のワニスに無水酢酸2.55g及びピリジン1.98gを加え、室温で3時間反応させてポリイミドを合成した。得られたポリイミドのワニスを水に注いで得られる沈殿を分離、粉碎、乾燥してポリイミド粉末を得た。

【0042】このポリイミド粉末を用いて合成例1に準じて還元粘度の測定及び溶解性試験を行った。その結果、得られたポリイミド粉末は、還元粘度0.72dl/gを有し、DMFには可溶であったが、DMF/トルエンが1/1（重量比）の混合溶媒に不溶であった。

#### 【0043】実施例1

合成例1で得られたポリイミド粉末100gとN, N'-（4, 4'-ジフェニルメタン）ビスマレイミド（BMI）50gをDMF200gとトルエン200gの混

合溶媒に溶解し、ジクミルパーオキシド3gを添加して樹脂組成物(ワニス)を得た。この樹脂組成物をガラス板上に流延し、100℃で10分乾燥した後、引き剥がしてフィルムを得た。このフィルムを鉄枠に止めてさらに150℃で30分間加熱することによって良く乾燥した未硬化のフィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点143℃であり、180度の角度に折り曲げても割れず優れた可とう性を示した。

【0044】このフィルム状接着剤を200℃で1時間加熱して硬化させたところ、得られた硬化フィルムはガラス転位点230℃であった。また、この硬化フィルムを塩化メチレンに室温で30分間浸漬したが、外観に変化はなかった。

【0045】上記フィルム状接着剤を2枚の35μm厚片面粗化銅箔の間にはさんで200℃、30Kg/cm<sup>2</sup>、1時間の条件でプレスしてフレキシブル印刷配線板用基板を得た。この基板の90度銅箔引きはがし強さは、室温雰囲気で1.4Kg/cm、200℃雰囲気で1.2Kg/cm(いずれの場合も、引張り速度50mm/分で測定したとき)であった。また、この基板を300℃の半田浴に60秒間浸漬してもふくれ、剥離は生じなかった。

#### 【0046】実施例2

BMIの代りにN, N' - [4, 4' - [2, 2' - ビス[(4, 4' - フェノキシフエニル) イソプロピリデン]] ビスマレイミド(BBMI) 30gを添加すること以外は実施例1に準じてフィルム状接着剤を得た。得られたフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点150℃であり、180度に折曲げても割れず可とう性に優れたものであった。

【0047】このフィルム状接着剤を200℃で1時間加熱して硬化させたところ、得られた硬化フィルムはガラス転位点220℃であった。

【0048】上記フィルム状接着剤を用いて実施例1に準じてフレキシブル印刷配線板用基板を得た。この基板の90度銅箔引きはがし強さは、室温雰囲気で0.8Kg/cm、200℃雰囲気で0.7Kg/cm(いずれの場合も、引張り速度50mm/分で測定したとき)であった。また、この基板を300℃の半田浴に60秒間浸漬してもふくれ、剥離は生じなかった。

#### 【0049】実施例3

合成例2で得られたポリイミド粉末100gとBMI 30gをDMF 200gとトルエン200gの混合溶媒に溶解し、ジクミルパーオキシド3gを添加して樹脂組成物(ワニス)を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例1に準じてフィルム状接着剤を得た。得られたフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点155℃であり、180度に折曲げても割れず可とう性に優れたものであった。

【0050】このフィルム状接着剤を230℃で1時間加熱して硬化させたところ、得られた硬化フィルムはガ

ラス転位点230℃であった。また、この硬化フィルムを塩化メチレンに室温で30分間浸漬したが、外観に変化はなかった。

#### 【0051】実施例4

BMIの使用量を50gから10gに変更すること以外は実施例1に準じてフィルム状接着剤を得た。得られたフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点175℃であり、180度に折曲げても割れず可とう性に優れたものであった。

【0052】このフィルム状接着剤を200℃で1時間加熱して硬化させたところ、得られた硬化フィルムはガラス転位点202℃であった。また、この硬化フィルムを塩化メチレンに室温で30分間浸漬したが、外観に変化はなかった。

【0053】上記フィルム状接着剤を2枚の35μm厚片面粗化銅箔の間にはさんで230℃、30Kg/cm<sup>2</sup>、1時間の条件でプレスしてフレキシブル印刷配線板用基板を得た。この基板の90度銅箔引きはがし強さは、室温雰囲気で0.7Kg/cm(引張り速度50mm/分で測定したとき)であった。また、この基板を300℃の半田浴に60秒間浸漬してもふくれ、剥離は生じなかった。

#### 【0054】比較例1

合成例4で得られたポリイミド粉末100gとBMI 30gをDMF 200gとトルエン200gの混合溶媒に溶解し、ジクミルパーオキシド3gを添加して樹脂組成物(ワニス)を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例1に準じてフィルム状接着剤を得た。得られたフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点320℃であった。

【0055】このフィルム状接着剤を230℃で1時間加熱して硬化させた後、塩化メチレンに室温で30分間浸漬したところ、ほとんど溶解した。また、上記フィルム状接着剤を180度に折曲げたところ、ひびがはいった。

【0056】上記フィルム状接着剤を2枚の35μm厚片面粗化銅箔の間にはさんで230℃、30Kg/cm<sup>2</sup>、1時間の条件でプレスしてフレキシブル印刷配線板用基板を得ようとしたが、接着せず、フレキシブル印刷配線板用基板を得ることができなかった。

#### 【0057】比較例2

合成例5で得られたポリイミド粉末100gとBMI 10gをDMF 400gに溶解して樹脂組成物(ワニス)を得た。この樹脂組成物をガラス板上に流延し、100℃で10分乾燥した後、引き剥がしてフィルムを得た。このフィルムを鉄枠に止めてさらに150℃で30分間、180℃30分間加熱することによって良く乾燥した未硬化のフィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤は、軟化点が230℃であり、180度の角度に折り曲げても割れず優れた可とう性を示した。

【0058】上記フィルム状接着剤を2枚の35μm厚



片面粗化銅箔の間にはさんで30Kg/cm<sup>2</sup>、200℃、  
1時間の条件でプレスしたが接着できなかった。また、  
上記樹脂組成物にジクミルパーオキシド3gを溶解して  
上記と同様にしてフィルム状接着剤を作成し、これを2  
枚の35μm厚片面粗化銅箔の間にはさんで30Kg/cm<sup>2</sup>、  
200℃、1時間の条件でプレスしたが接着できな

かった。

【0059】

【発明の効果】請求項1における熱硬化性樹脂組成物  
は、低温成形が可能であり、接着性に優れ、その硬化物  
は耐熱性及び耐溶剤性に優れる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 宮寺 康夫  
茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株  
式会社筑波開発研究所内